

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-10594

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/068	Z A B		B 0 1 J 29/068	Z A B A
B 0 1 D 53/86	Z A B		21/16	Z A B A
53/94			23/44	Z A B A
B 0 1 J 21/16	Z A B		29/44	Z A B A
23/44	Z A B		F 0 1 N 3/10	Z A B A
審査請求 未請求 請求項の数 9 書面 (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-112911

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(31) 優先権主張番号 特願平7-104498

(32) 優先日 平7(1995)4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 高見 明秀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72) 発明者 岩国 秀治

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72) 発明者 京極 誠

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外1名)

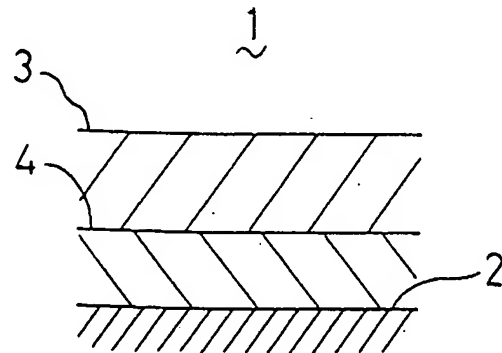
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub> 浄化用触媒の低温活性の向上を図りながらその耐熱性を高める。

【解決手段】 相異なる2つの触媒層3、4を担体2に積層して担持する。外側の1層3はゼオライトにPtとRhとが担持されてなる触媒層によって形成し、内側の第2層4はアルミナにPdが担持されてなる触媒層によって形成する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガスを浄化するための触媒層が担体に担持されている排気ガス浄化用触媒であって、上記触媒層が、PtとRhとが担持された結晶性の金属含有シリケートを含有する第1層と、Pdを含有する第2層とを備え、該第1層が外側に配置され、該第2層が内側に配置されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層が第2層の上に直接重ねられていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第2層のPdがアルミナに担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第2層のPdが結晶性の金属含有シリケートに担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層又は第2層のうちの少なくとも一方がセリウム酸化物を含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記触媒層の全体に占める第1層の重量比率が8/40～34/40であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層のRhの重量がPtの重量の1/90～2/5であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層にアルミナが添加されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載されている排気ガス浄化用触媒が、理論空燃比よりも酸素過剰の空燃比で運転される運転領域をもつエンジンの排気ガスを浄化することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒、特に自動車用エンジンの排気ガスであるNOx、HC、COの浄化に適した排気ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車用エンジンの排気ガス浄化用触媒

として、ゼオライトに貴金属を担持させてなるものは知られている（特開平3-232533号公報参照）。すなわち、この触媒は、自動車エンジンが理論空燃比よりも酸素過剰のリーン領域で運転されるときの排気ガス中のNOxを浄化するためのものである。貴金属としては、Pt、Rh及びPdが記載され、これらのうちから選ばれた1種が単独でゼオライトに担持されている。そして、この公報では、触媒の高温耐久性を向上させる観点から各貴金属の最適な担持量が検討されている。

【0003】また、特開平6-190282号公報には、三層構造のハニカム触媒が記載されている。すなわち、この触媒は上層がゼオライトにCuを担持させたCu/ゼオライト触媒層によって形成され、中間層がアルミナにRhを担持させたRh/アルミナ触媒層によって形成され、下層がアルミナにPtを担持させたPt/アルミナ触媒と、アルミナにPdを担持させたPd/アルミナ触媒と、セリアとの混合物よりなる触媒層によって形成されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の如き触媒金属を担持させてなるゼオライト系の触媒の場合、リーン空燃比において排気ガス中のNOxを分解浄化することができるものの、排気ガス温度が高温になると触媒金属がシントリングを生じて劣化する、という問題がある。Ptをゼオライトに担持させた触媒は耐熱性が高い方の触媒に属するが、それでも排気ガス温度が900℃前後の高温になった際のPtのシントリングは避けられない。また、このような耐熱性が比較的高い触媒は、その活性温度域が狭いのが通例であり、排気ガス温度が低い低温ではNOx浄化率が低い、という問題がある。また、Cu/ゼオライト触媒は耐熱性が低いという問題がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、このような課題に対して、種々の実験・検討を行なった結果、触媒金属としてPdをアルミナ等と共に用い、これを上記Pt等を担持したゼオライト系の触媒と組み合わせると、低温活性が高く且つ耐熱性も良い排気ガス浄化用触媒が得られること、しかも上記ゼオライト系の触媒によってPdのHCによる被毒を防止できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。以下、特許請求の範囲の各請求項に係る発明について具体的に説明する。

【0006】<請求項1に係る発明>この発明は、排気ガスを浄化するための触媒層が担体に担持されている排気ガス浄化用触媒であって、上記触媒層が、PtとRhとが担持された結晶性の金属含有シリケートを含有する第1層と、Pdを含有する第2層とを備え、該第1層が外側に配置され、該第2層が内側に配置されていることを特徴とする。

【0007】上記結晶性の金属含有シリケートは、ミク

口の細孔を有する多孔質の結晶性珪酸塩を意味し、結晶の骨格を形成する金属としてAlを用いたアルミノシリケート、所謂ゼオライトが代表的なものであり、Y型ゼオライト、モルデナイト、MFI型ゼオライト、ベータ型ゼオライトなど各種のゼオライトを含む。また、上記Alに代えて或いはAlと共にGa、Ce、Mn、Tbなど他の金属を用いた他の金属含有シリケートを採用することもできる。

【0008】しかし、当該発明の特徴的な点は上記金属含有シリケートにPtとRhとが担持された第1層の下に、Pdを含有する第2層を設けることによって、PdのHC被毒を防止しながら低温活性及び耐熱性を向上させた点にある。

【0009】—低温活性向上の理由—

すなわち、第2層のPdはPtやRhに比べて活性が発現する温度が低く、排気ガス温度が低いエンジン冷間時でも排気ガス中のHCを燃焼させる。このため、第1層は排気ガス温度が未だ低いにも拘らず第2層でのHCの燃焼熱の影響を受け、HCを燃焼させることができる温度に速やかに上昇し、該HCの燃焼を利用して排気ガス中のNOxを分解浄化することができるようになる。また、自動車用エンジンの場合、触媒はアンダーフロアに設けられることが多く、そこではエンジンの暖機後でも排気ガスの温度が400℃以上に上昇することは少ない。これに対して、第1層のPt/ゼオライト系触媒は、従来のCu/ゼオライト系触媒よりも活性の発現温度が低いから（前者180℃～、後者400℃～）、上記第2層による昇温促進の影響によってNOxを効率良く分解することになる。この場合、第1層では、HCの燃焼中間体が還元剤となってNOxの酸化分解が効率良く進行するものと考えられる。

【0010】ここに、上記第2層のPdはPtやRhに比べて酸化雰囲気での特性の低下が少ないが、多量のHCと接触すると該HCによって被毒され特性が低下する、という問題がある。これに対して、第1層の金属含有シリケートはHCを吸着する能力が高い。このため、エンジン冷間時に第1層でのHCの燃焼が不十分であっても、該第1層の金属含有シリケートが排気ガス中のHCを吸着し、第2層のPdのHC被毒を防止する。

【0011】—耐熱性向上の理由—

PtやRhは、一般には高温の排気ガスにさらされると劣化しHCを燃焼させる点では不利になるが、当該発明では、第1層のPtやRhをアルミナに担持させるのではなく、金属含有シリケートに担持させることによって耐熱性を高めている。

【0012】すなわち、貴金属（Pt、Rh、Pd等）の担持母材となる金属含有シリケートはアルミナよりも熱的に安定であるから、該貴金属は、金属含有シリケートに担持されている方がアルミナに担持されているよりも、その担持母材のシントリングによる劣化を招き難

い。特に、PtやRhの担持量は通常はPd担持量よりも少ないから、担持母材のシントリングの影響を受けやすいが、当該発明ではこれを防ぐことができる。また、PtやRhはPdと違って酸化されると触媒機能が低下し易いが、金属含有シリケートとアルミナを比較するとアルミナの方が酸素供給源となり易い。このため、当該発明ではPt及びRhを金属含有シリケートに担持させているものである。

【0013】一方、第2層のPdは耐熱性が高くその熱劣化が少なく、高温にさらされた後であってもHCを比較的高い効率で燃焼させることができる。よって、第1層は第2層のHC燃焼熱によって加熱されるとともに、該HCの燃焼を利用してNOxを効率良く分解浄化することができる。

【0014】なお、少量であれば、Pdを第1層に添加することができる。この添加により触媒の低温活性が向上する。また、第2層にPtやRhを添加してもよい。

【0015】また、PtとRhとを金属含有シリケートに担持する方法については、金属含有シリケートを担体にウォッシュコート等によって担持させた後に、Pt等の触媒金属を当該コーティング層に含浸担持させる方法、金属含有シリケートに触媒金属をスプレードライその他の方法によって担持させた後に、これを担体にウォッシュコート等によって担持させる方法など種々の方法を採用することができ、その方法については特に問わない。

【0016】また、上記第1層と第2層との間、第1層の外側、あるいは第2層の内側には他の層を介在させてもよい。また、不純物量は触媒層全体の1%未満が好適である。これらのことは特にことわりがない限り、他の請求項に係る発明も同様である。

【0017】<請求項2に係る発明>この発明は、上記請求項1に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層が第2層の上に直接重ねられていることを特徴とする。

【0018】従って、第2層のPdによるHC燃焼熱によって第1層の早期昇温を図り、また、PdによるHCの燃焼を第1層でのNOxの分解に利用する上でさらに有利になる。

【0019】<請求項3に係る発明>この発明は、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第2層のPdがアルミナに担持されていることを特徴とする。

【0020】当該発明においては、Pdの酸化能力等がPtに劣るため、該Pdの担持母材を金属含有シリケートではなくアルミナにしたものである。特に、PdはPtやRhと違って酸化された方が触媒機能を発現し易いため、当該発明のように、酸素供給源となり易いアルミナにPdを担持させた方がよいものである。

【0021】アルミナにPdを担持する方法について

は、アルミナを担体にウォッシュコート等によって担持させた後に、Pdを当該コーティング層に含浸担持させる方法、アルミナにPdをスプレードライその他の方法によって担持させた後に、これを担体にウォッシュコート等によって担持させる方法など種々の方法を採用することができ、その方法については特に問わない。

【0022】<請求項4に係る発明>この発明は、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第2層のPdが結晶性の金属含有シリケートに担持されていることを特徴とする。

【0023】すなわち、第2層のPdはその担持母材がアルミナである場合と金属含有シリケートである場合とでそのHC燃焼特性に大差はなく、請求項1に係る発明と同じ低温活性の向上に寄与する。かえって、金属含有シリケートの方がアルミナよりもHCの吸着能が高いため、当該発明の方がPdのHCによる被毒が防止されることになり、その限りでは触媒の耐久性向上に有利になると考えられる。

【0024】<請求項5に係る発明手>この発明は、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層又は第2層のうちの少なくとも一方がセリウム酸化物を含有することを特徴とする。

【0025】当該発明において、セリウム酸化物の添加によって排気ガス温度が高い高温側でのNOx浄化率が高くなる。その理由は明確ではないが、触媒が高温において活性が低下するのは、高温になるとHCの燃焼反応が進み易くなってNOxの分解に有効なHCの燃焼中間体が得られなくなるためであると考えられるが、当該発明の場合は、セリウム酸化物が高温において第1層又は第2層でのHCの燃焼を抑制し、HC燃焼中間体が得られ易くなっていると考えられる。

【0026】上記セリウム酸化物の添加形態としては、例えば第1層の場合、金属含有シリケートにPt及びRhを担持させた触媒粉とセリウム酸化物を混合するという添加形態、金属含有シリケートとセリウム酸化物とを混合して該混合物にPt及びRhを担持させるという添加形態、並びに金属含有シリケートにPt及びRhを担持させたものとセリウム酸化物にPt及びRhを担持させたものとを混合するという添加形態のいずれをも採用することができる。

【0027】セリウム酸化物としては、セリアを採用することができるが、セリア自体は熱等で劣化し易いため、耐熱性向上の観点からはCeとZrとの複酸化物が好適となる。また、セリウム酸化物と共にアルミナを添加してもよい。

【0028】第1層にPdを少量添加する場合は、上記セリウム酸化物あるいはアルミナにPdを担持させ、該Pdが第1層のRhと一緒にならないようにすることが好適である。PdとRhとは互いに干渉し合って各々の

特性を低下させるからである。

<請求項6に係る発明>この発明は、上記請求項1乃至請求項5のいずれかに記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記触媒層の全体に占める第1層の重量比率が $8/40 \sim 34/40$ であることを特徴とする。

【0029】当該発明において上記比率を採用しているのは、第1層の比率が $8/40$ 未満では第2層を完全に覆うようなコーティングが難しくなってNOx浄化率が低下し、第1層の比率が $34/40$ を越える場合には、第2層のPdが有効に働かず所期の効果を得ることが難しくなるためである。

【0030】<請求項7に係る発明>この発明は、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層のRhの重量がPtの重量の $1/90 \sim 2/5$ であることを特徴とする。

【0031】当該発明において、Rhの比率の上限を上記のように定めているのは、Rhは微量添加でPtとの相互作用によって該PtによるNOx浄化を助けるものの、多量になるとむしろ耐久性低下の原因となるとともに、第2層のPdとの間で干渉し合い互いの特性が低下するからである。もっとも、Rh量が少なすぎると、該Rh添加の効果が明瞭に現われず、そのために上記Rh比率の下限を $1/90$ としているものである。

【0032】<請求項8に係る発明>この発明は、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層にアルミナが添加されていることを特徴とする。

【0033】当該発明においては、アルミナの添加によって排気ガス温度が高い高温側でのNOx浄化率が高くなる。その理由は明確ではないが、触媒が高温において活性が低下するのは、高温になるとHCの燃焼反応が進み易くなってNOxの分解に有効なHCの燃焼中間体が得られなくなるためであると考えられるが、当該発明の場合は、アルミナが高温において第1層又は第2層でのHCの燃焼を抑制し、HC燃焼中間体が得られ易くなっていると考えられる。

【0034】<請求項9に係る発明>この発明は、上記請求項1乃至請求項8のいずれかに記載されている排気ガス浄化用触媒が、理論空燃比よりも酸素過剰の空燃比で運転される運転領域をもつエンジンの排気ガスを浄化することを特徴とする。

【0035】当該発明において、エンジンをリーン空燃比で運転されることがあるものに限定しているのは、請求項1乃至請求項7の各発明に係る触媒は、リーン空燃比でのNOx浄化に特に有効だからである。例えば、 $A/F = 16$ 以上ないしは $18$ 以上、酸素濃度で言えば、例えば $3\%$ ないしは $5\%$ 以上において有効である。

【0036】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、PtとRhとが担持された結晶性の金属含有シリケートを含有す

る第1層を外側に、Pdを含有する第2層を内側に配置しているから、第1層によって第2層のPdのHC被毒を防止しながら、エンジン冷間時に第2層のHC燃焼熱を利用して第1層を加熱し当該触媒の低温活性を向上させることができるとともに、第2層のHC燃焼熱によって第1層の反応性を高めることによって第1層の熱劣化による反応性の低下を補い、全体として触媒の耐熱性を向上させることができる。

【0037】請求項2に係る発明によれば、上記請求項1に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層を第2層の上に直接重ねたから、上記効果を得る上でさらに有利になる。

【0038】請求項3に係る発明によれば、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第2層のPdをアルミナに担持させたから、酸化能力等がPtに劣るPdの触媒機能を酸素供給源となり易いアルミナによって効率良く発現させることができる。

【0039】請求項4に係る発明によれば、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第2層のPdを金属含有シリケートに担持させたから、第2層のPdのHC被毒を抑えることができ、触媒の耐久性向上に有利になる。

【0040】請求項5に係る発明によれば、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層又は第2層のうちの少なくとも一方にセリウム酸化物を添加したから、触媒の高温活性を高めることができる。

【0041】請求項6に係る発明によれば、上記請求項1乃至請求項5のいずれかに記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記触媒層の全体に占める第1層の重量比率を $8/40 \sim 34/40$ にしたから、第1及び第2の層を確実に形成し第2層のPdを利用して所期の効果を上げることができる。

【0042】請求項7に係る発明によれば、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層のRhの重量をPtの重量の $1/90 \sim 2/5$ にしたから、触媒の耐久性低下及び第1層のRhと第2層のPdとの干渉を防止しながら、該Rhを有効に利用して所期の効果を得ることができる。

【0043】請求項8に係る発明によれば、上記請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記第1層にアルミナを添加したから、触媒の高温活性を高めることができる。

【0044】請求項9に係る発明によれば、上記請求項1乃至請求項8のいずれかに記載されている排気ガス浄化用触媒において、エンジンをリーン空燃比で運転されることがあるものとしたから、当該触媒を有効に利用することができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0046】＜触媒構造＞図1に実施例に係る自動車用エンジンの排気ガス浄化用触媒1が示されている。該触媒1において、2は担体であり、該担体2の上に第1層3と第2層4とが、第1層を外側に、第2層を内側にし積層担持されている。

【0047】＜触媒の調製＞

（実施例1）アルミナ粉末（粒径 $4\mu\text{m}$ 以下、純度95%以上）をアルミナバインダー及び水との混合によってスラリーとし、このスラリーをコーゼライト製のハニカム状モノリス担体（ $400\text{セル}/\text{inch}^2$ ）にウォッシュコートし、 $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の焼成を行なった後、このコート層にPdを含浸担持させることによって第2層を形成した。Pdの含浸担持は、所定濃度の硝酸パラジウム水溶液を上記担体のコート層に含浸させ、乾燥後に焼成（ $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間）する、というものである。

【0048】次に、ジニトロジアミン白金（II）硝酸酸性水溶液と硝酸ロジウム水溶液とを混合し、該混合水溶液とH型のMF I型ゼオライト粉末（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ）とを混合し、スプレードライ法によって該粉末にPtとRhとを担持させた。そして、得られた触媒粉末（Pt, Rh/Z）をアルミナバインダー及び水との混合によってスラリーとし、このスラリーを上記第2層が形成されたモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥後に焼成（ $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間）することによって第1層を形成した。

【0049】当該触媒において、第2層のウォッシュコート量は担体の15wt%、該第2層のアルミナ量（アルミナバインダーを除く）は担体の13.5wt%である。第1層のウォッシュコート量は担体の30wt%、該第1層のゼオライト量は担体の24wt%である。また、第2層のPd担持量は $6\text{g/L}$ （担体1リットル当りのグラム数）、第1層のPtとRhとを合わせた担持量は $1.6\text{g/L}$ 、その比はPt:Rh=75:1である。また、第1層及び第2層の不純物量は1%未満であった。この不純物量は他の実施例および比較例も同様である。

（実施例2）第1層を上記触媒粉末（Pt, Rh/Z）とセリア（粒径 $4\mu\text{m}$ 以下、純度95%以上）との混合層とした。すなわち、上記触媒粉末（Pt, Rh/Z）とセリアの所定量をアルミナバインダー及び水と混合してスラリーとし、このスラリーを用いて実施例1と同様にウォッシュコート、乾燥、焼成を行なった。セリア量は第1層の30wt%であり、PtとRhとを合わせた担持量は $1.6\text{g/L}$ である。第1層及び第2層の他の構成は実施例1と同じである。

【0050】（実施例3）第1層を実施例2と同様に上記触媒粉末（Pt, Rh/Z）とセリアとの混合層とし、セリア量は第1層の30wt%としたが、触媒粉末

(Pt, Rh/Z)のPtとRhとを合わせた担持量は1.1g/Lとした。第1層及び第2層の他の構成は実施例1と同じである。

【0051】(実施例4)第1層のウォッシュコート量を15wt%とし、第2層のウォッシュコート量を30wt%とする他は実施例1と同じ構成とした。

【0052】(実施例5)第1層についてはH型のMFI型ゼオライトとセリアとの混合物にPtとRhとを担持させたものとし、第2層についてはH型のMFI型ゼオライトにPdを担持させたものとした。Pt及びRhの担持量及び担持比率、並びにPdの担持量については実施例1と同じにした。

【0053】(実施例6)第1層については実施例1と同じ構成とした。第2層については、アルミナにPdとLaとを担持させた構成とした。第2層のPd担持量は6.9g/L、La担持量は第2層のAl量の8重量% (Al量を100重量部としたときLa量が8重量部、以下も同じ)である。第1層及び第2層のウォッシュコート量は実施例1と同じにした。第2層の調製方法は次の通りである。

【0054】それは、実施例1と同様にアルミナ粉末をハニカム状モノリス担体にウォッシュコートし焼成を行ない、このコート層にPdを含浸担持させた後、乾燥させてから、La化合物塩を含浸担持させ、しかる後に焼成(500℃×2時間)を行なう、という方法である。ここではLa化合物塩として硝酸ランタンを用いた。PdとLaとは上記コート層に同時に含浸担持させるようにしてもよい。

【0055】(実施例7)第1層については実施例1と同じ構成とした。第2層については、アルミナにPdの他、LaとBaを担持させた。第2層のPd担持量は6.9g/L、La担持量は第2層のAl量の4重量%、Ba担持量は第2層のAl量の4重量%である。Baの担持にあたってはBa化合物塩として硝酸バリウムを用い、実施例6と同様にして行なった。第1層及び第2層のウォッシュコート量は実施例1と同じである。

【0056】(実施例8)第1層についてはH型のMFI型ゼオライトとアルミナとの混合物にPtとRhとを担持させたものとした。アルミナ量は第1層の30wt%である。Pt及びRhの担持量及び担持比率、並びにPdの担持量については実施例1と同じにした。第2層についてはアルミナにPdを担持させたものとした。Pd担持量は6.9g/Lである。第1層及び第2層の他の構成は実施例1と同じである。

【0057】(実施例9)第1層については実施例2と同じく触媒粉末(Pt, Rh/Z)とセリアとの混合層とした。第2層については、アルミナとセリアとの混合層にPd、La及びBaを担持させた構成とした。セリア量は第2層の30重量%、Pd担持量は6.9g/L、La担持量は第2層のAl量の4重量%、Ba担持

量は第2層のAl量の4重量%である。第1層及び第2層のウォッシュコート量は実施例1と同じにした。第2層の調製にあたっては、アルミナ粉末セリア粉末とをハニカム状モノリス担体にウォッシュコートし焼成を行ない、このコート層にPd、La及びBaの各化合物塩を順に含浸担持させ、しかる後に焼成を行なうようにした。

【0058】(比較例1)アルミナにPdを6g/L担持させた触媒層の一層のみとした。ウォッシュコート量は45wt%である(アルミナのウォッシュコート量は40wt%)。

【0059】(比較例2)アルミナにPtとRhとを担持させた触媒層(Pt:Rh=75:1)の一層のみとした。PtとRhとを合わせた担持量は1.6g/Lである。ウォッシュコート量は45wt%である(アルミナのウォッシュコート量は40wt%)。

【0060】(比較例3)アルミナにPtとRhとを担持させた触媒層(Pt:Rh=75:1)を第1層とし実施例1の第2層と同様のアルミナにPdを担持させた触媒層を第2層とした。PtとRhとを合わせた担持量は1.6g/Lである。ウォッシュコート量は第1層が30wt%、第2層が15wt%である(第1層のアルミナのウォッシュコート量は24wt%、第2層のアルミナのウォッシュコート量は13.5wt%)。

【0061】(比較例4)H型のMFI型ゼオライトにPtを担持させた触媒層の一層のみとした。ウォッシュコート量は45wt%である(ゼオライトのウォッシュコート量は40wt%)。

【0062】上記実施例1～9及び比較例1～4の各々の材料の仕様をまとめると、表1のようになる。同表の記号H-ZはH型のMFI型ゼオライトを意味し、W/Cはウォッシュコートを意味する。

#### 【0063】<触媒の評価>

##### ーリグテストー

上記実施例1～9及び比較例1～4の各触媒について、固定床流通式反応評価装置を用いてNO<sub>x</sub>浄化率の温度特性を調べた。サンプルとしては、触媒に熱エージング処理を施していないフレッシュ時のものと、大気中で熱エージング処理(900℃×50時間、空気中)を施したエージング後のものとをそれぞれの触媒について準備した。評価方法は、各サンプルを上記評価装置に取付け、ヒータで予熱した模擬排気ガス(A/F=2.2相当)を通しNO<sub>x</sub>浄化率を測定する、というものである。フレッシュ時の結果については表2、図2及び図3に示され、熱エージング後の結果については表3、図4及び図5に示されている。

【0064】また、上記模擬ガスの組成は次の通りである。

HC 4000ppm  
NO 250ppm

CO 0.15%  
 CO<sub>2</sub> 7.7%  
 H<sub>2</sub> 150ppm  
 O<sub>2</sub> 7%  
 N<sub>2</sub> 残部

表2、図2及び図3によれば、実施例1～9の低温でのNO<sub>x</sub>浄化率は、比較例のうちで最も高い値を示す比較例4(PtをH型のMF I型ゼオライトに担持させた触媒)よりもさらに高くなっており、実施例の2層構造が低温活性の向上に有効であることがわかる。これは、第2層のPdによるHC燃焼熱が第1層の温度上昇に寄与し、ガス温度の低い低温時から第1層が活性を呈するようになった結果と考えられる。特に実施例1及び実施例9の低温活性が優れている。

【0065】高温でのNO<sub>x</sub>浄化率については、実施例のいずれも比較例よりも高くなっているが、特にセリアを第1層に添加した実施例2, 3, 9が良い結果を示している。同じくセリアが第1層に含まれている実施例5は、セリアをPt及びRhの担持母材として添加しているものであるが、高温活性の向上効果は上記実施例2, 3に比べて低くなっている。また、実施例8の第1層にアルミナを添加したものは、該アルミナの添加のない実施例1よりも高温でのNO<sub>x</sub>浄化率が高くなっており、アルミナ添加が高温活性の向上に有効であることがわかる。また、La又はBaのうちの一方又は両方を添加した実施例6, 7, 9も高温でのNO<sub>x</sub>浄化率が高くなっており、これらが高温活性の向上に寄与することがわかる。

【0066】次に表3、図4及び図5に示す熱エージング後の結果をみると、実施例のものは低温でのNO<sub>x</sub>浄化率が比較例よりも概ね高くなっている。このことから、第1層の熱劣化が第2層のHC燃焼熱による活性向上によって補われていることがわかる。また、高温活性についても、実施例のものは比較例に比べて良い結果を示している。特に、La又はBaのうちの一方又は両方を添加した実施例6, 7, 9は低温及び高温の双方においてNO<sub>x</sub>浄化率が高くなっており、これらが触媒の耐熱性の向上に有効であることがわかる。なお、比較例2(アルミナにPt及びRhを担持させた触媒層のみ)は高温での活性が高い結果を示しているが低温活性が低い。

#### 【0067】-実車テスト-

上記実施例2の触媒と比較例4の触媒とについて、上記熱エージング後に排気量1.5Lの希薄燃焼エンジンを搭載した自動車を用い、10-15モードで排気ガス浄化率を評価した。結果は表4に示されている。

【0068】同表によれば、実施例2の触媒はNO<sub>x</sub>浄化率が比較例4の2倍以上になっており、しかも、HC及びCOの浄化率も実施例の方が高くなっている。このことから、実施例の2層構造が排気ガスの浄化に優れ

た効果を発揮することがわかる。

【0069】<第2層のPd量がNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響について>第2層をアルミナにPdが担持されてなる触媒層とし、第1層をH型のMF I型ゼオライトにPt及びRhを75:1の比率で担持させた触媒粉とセリアとの混合層(セリア30wt%)とし、第2層のPd量を変えた各種の触媒を調製した。これらはいずれも第1層のウォッシュコート量が担体の30wt%、第2層のウォッシュコート量が担体の15wt%であり、Pt担持量は1.5g/L、Rh担持量は0.02g/Lである。

【0070】これらについて900℃×50時間の大気中での熱エージング処理を行なった後、各々のNO<sub>x</sub>浄化率を調べた。測定用の模擬排気ガスには先のリグテストと同じもの(A/F=22)を用いた。結果は図6に示されている。

【0071】同図によれば、Pdは少量ではその効果が小さく、また、逆に多量に添加してもNO<sub>x</sub>浄化率はあるレベル以上は上昇せず、逆に低下する傾向にある。この理由は、排気ガスは第1層を通して第2層に達するため、Pd量が少ないと第2層が有効に働かないこと、Pd量が多すぎるとHCの燃焼が進み過ぎてNO<sub>x</sub>の分解に有効に寄与しないことにある、と考えられる。同図の結果から、上記Pd量は2～15g/Lが好ましく、さらに好ましい範囲は6～13g/Lであることがわかる。

【0072】<第1層と第2層の総コーティング量について>第2層をアルミナとセリアとの混合物にPdが担持されてなる触媒層(Pd量7g/L)とし、第1層をH型のMF I型ゼオライトにPt及びRhを75:1の比率で担持させた触媒粉とセリアとの混合層(PtとRhとを合わせた量1.1g/L、セリア30wt%)とする場合の、両層を合わせたコーティング量がNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響を調べた。第1層と第2層のコーティング量の比率は1:1とした。サンプルについては、いずれも900℃×50時間の大気中での熱エージング処理を施した。測定用の模擬排気ガスは先のリグテストと同じものである。結果は図7に示されている。

【0073】同図によれば、コーティング量が少なくなるとNO<sub>x</sub>浄化率が低くなっていることから、その場合は耐久性が低下することがわかる。また、コーティング量が多くなる場合もNO<sub>x</sub>浄化率が低くなっているが、これはハニカム状のガス通路が狭くなり、その結果SV値が増大したためと考えられる。同図の結果から、総コーティング量は22～48wt%が良いこと、さらに好ましい範囲は36wt%前後であることがわかる。

【0074】<第1層と第2層のコーティング量の比率について>上下の層を合わせたコーティング量を40wt%とし、第1層のコーティング量と第2層のコーティング量との重量比率がNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響を調べ



た。第1層及び第2層の材料構成は上記総コーティング量の影響を調べたテストと同じであり(Pd量7g/L, Pt及びRhの総量1.1g/L)、サンプルについても同様の熱エージング処理を施した。測定用の模擬排気ガスも同じである。触媒入口ガス温度300℃でのHC浄化率についても同時に調べた。結果は図8に示されている。

【0075】同図によれば、第1層のコーティング量が10wt%よりも少なくなると、NOx浄化率が急に低下している。これはコーティング量が少ないため、一定の厚みを有する第1層を形成することが困難になるためと考えられる。また、第1層のコーティング量が多くなると、NOx浄化率が低下しているが、これは第2層のPdの効果が十分に発揮されなくなるため考えられる。そのため、HCの浄化開始温度が高くなり、第1層のコーティング量が34wt%を越えるとHCの浄化率が低下している。

【0076】従って、同図から、総コーティング量に占める第1層の重量比率は8/40~34/40が好適であること、より好適な重量比率は12/40~22/40であることがわかる。

【0077】<第1層のPtとRhとの比率について>第1層のPtとRhとの重量比率がNOx浄化率に及ぼす影響を調べた。第1層及び第2層の各コーティング量はいずれも20wt%とした。第1層及び第2層の材料構成は上記コーティング量の影響テストと同じであり(Pd量7g/L, Pt及びRhの総量1.1g/L)、サンプルについても同様の熱エージング処理を施した。測定用の模擬排気ガスも同じである。結果は図9に示されている。同図によれば、Rhは微量でも効果があることがわかるが、それでもRhの重量比率は1/90以上あることが好ましい、ということができる。一方、該重量比率が2/5を越えるとNOx浄化率が低下している。この理由は、Rh量が多くなった関係でNOx浄化に直接的に寄与するPt量が相対的に少なくなったこと、第1層の多くなったRhと第2層のPdとの間で互いの特性を低下させるような干渉を生じていることにあると考えられる。

【0078】従って、同図から、Rhの重量比率は、1/90~2/5が好適であること、より好適な重量比率は1/75~1/10であることがわかる。

【0079】<第1層のPt及びRhの総量について>第1層のPt及びRhの総量がNOx浄化率に及ぼす影響を調べた。第1層及び第2層の各コーティング量はいずれも20wt%とした。第1層及び第2層の材料構成は第1層のPt及びRhの総量が異なるだけで他は上記コーティング量の影響テストと同じであり(Pd量7g/L)、サンプルについても同様の熱エージング処理を施した。測定用の模擬排気ガスも同じである。結果は図10に示されている。

【0080】同図によれば、Pt及びRhの総量が多くなるにつれてNOx浄化率が高くなっているが、2g/Lを越えもNOx浄化率の上昇はほとんどない。この結果と先の比率テストの結果とから、NOx浄化率に大きな影響を及ぼすのは、Pt量自体ではなくPtとRhとの比率であることがわかる。従って、Pt及びRhの総量を多くすることにはあまり意味がなく、例えば10g/L以上というように多量になると、かかる貴金属のシンタリングの要因となり、かえって耐熱性が低下する結果となる。

【0081】<セリアの影響について>第1層の添加材であるセリアがNOx浄化率に及ぼす影響を調べた。第1層及び第2層の各コーティング量はいずれも20wt%とした。第1層及び第2層の材料構成は第1層のセリア量が異なりそれに伴ってPt及びRhの総量が異なるが他は上記コーティング量の影響テストと同じである。各サンプルについては、フレッシュのものと、SO<sub>2</sub>; 100ppm及びH<sub>2</sub>O; 10%を含むガスを通じながら、触媒を劣化させるために、温度を900℃と450℃との間で上下させるというエージング処理を24時間施したものとを準備した。測定用の模擬排気ガスも同じである。結果は図11に示されている。

【0082】同図によれば、セリア量が多くなるにつれてフレッシュ時のNOx浄化率が高くなる傾向が見られ、エージング後のNOx浄化率は低くなる傾向が見られる。しかし、先に説明したようにセリアは触媒の高温活性の向上に有効であるから、該セリア量としては20~50wt%の範囲とすることが好ましく、また、多量になった場合の耐久性の低下を考慮して20~35wt%がより好ましい、ということができる。すなわち、本触媒の構成材料のうち熱的に最も弱いのはセリアであり、このセリア量を増やすと、エージング後の触媒の劣化が増す。従って、その添加量には限度があり、20~35wt%が好適である、ということができる。

【0083】また、セリアの添加の有無と空燃比との関係を調べると、図12で示すようになった。すなわち、図11に示すセリア添加量零の触媒とセリア添加量30wt%の触媒とについて、模擬排気ガスの空燃比を適宜変えてフレッシュ時のNOx浄化率をみたものである(SV=5500h<sup>-1</sup>)。この結果から、セリアの添加は、λ=1の領域から中間空燃比(O<sub>2</sub>; 2%)の領域でのNOx浄化特性の向上に特に有効であることがわかる。

【0084】なお、第1層に上記セリアに代えて又は該セリアと共にアルミナを添加することもNOx浄化特性の向上に有効である。また、アルミナやセリアの耐久性を向上させるために、Zr、La又はBaを添加することが有効である。これらの添加によって高温での比表面積の低下が防止され浄化特性の低下を抑制することができる。



【0085】＜その他1＞第2層をPd、γ-アルミナ、Ce-Zrの複酸化物及びNdを含有する触媒構成とし、第1層をPt、Rh、ゼオライト及びNdを含有する触媒構成としてなるハニカム触媒を調製した。すなわち、第2層及び第1層にNdを含ませた点に特徴がある触媒である。この触媒について、NO<sub>x</sub>浄化特性及びHC浄化特性を評価したところ、低温時のHC浄化特性の向上と、高温時のNO<sub>x</sub>浄化特性の向上とを両立できることがわかった。

【0086】＜その他2＞第1層におけるPtとRhとの担持方法に関し、ZSM5及びバインダを蒸溜水と混合してなるスラリーを担体にウォッシュコートし、乾燥・焼成を行なった後、該コート層にRh溶液を含浸させて乾燥させ、次に、Pt溶液を含浸させて乾燥させ、しかる後に焼成を行なった。この触媒についてNO<sub>x</sub>浄化特性を評価したところ、Pt及びRhを予めZSM5に担持させてウォッシュコートしたものよりも浄化率が高くなった。

【0087】これは、HC吸蔵能力のあるZSM5層の最表面に、優れたNO<sub>x</sub>還元能力を持つRhが配置されているため、ZSM5層に吸蔵されたHCが脱離する際にまずRhと接触し、該HCがNO<sub>x</sub>の還元に有効に利用されること、排気口ガス中のHCを強く吸着することによってNO<sub>x</sub>を浄化する働きが顕著になるPtがさらにRhの外側にあっていきガ스에接触し易くなっていることが原因になっていると考えられる。

【0088】上記Rhの含浸・乾燥後に焼成を行ない、しかる後にPtの含浸・乾燥・焼成を行なうようにしたところ、NO<sub>x</sub>浄化特性がさらに向上した。これは、Rhが事前の焼成によってコート層に強く固着するため、Pt溶液の含浸の際にコート層から溶出し難くなって、NO<sub>x</sub>の浄化に最適な位置を維持するためと考えられる。

【0089】＜その他3＞第1層におけるPtとRhとの担持方法に関し、ZSM5及びバインダを蒸溜水と混合してなるスラリーを担体にウォッシュコートし、乾燥・焼成を行なった後、該コート層に必要な量のPt及びRhを含浸法によって担持させる際に、これを複数回に分

けて行なった。すなわち、含浸→乾燥（160℃のオーブン中）の工程を3回繰返すことによって必要量を担持させ、しかる後に焼成を行なった。この触媒のNO<sub>x</sub>浄化特性を評価したところ、エージング（900℃×50時間）後のNO<sub>x</sub>浄化特性の向上が見られた。これは、上記分割担持によって、Pt及びRhの分散正が向上し、シンタリングを生じ難くなったためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の触媒構造を示す断面図。

【図2】実施例1～3、5、8と比較例のフレッシュ時のNO<sub>x</sub>浄化特性を示すグラフ図。

【図3】実施例4、6、7、9と比較例のフレッシュ時のNO<sub>x</sub>浄化特性を示すグラフ図。

【図4】実施例1～3、5、8と比較例のエージング後のNO<sub>x</sub>浄化特性を示すグラフ図。

【図5】実施例4、6、7、9と比較例のエージング後のNO<sub>x</sub>浄化特性を示すグラフ図。

【図6】第2層のPd量がNO<sub>x</sub>浄化特性に及ぼす影響を示すグラフ図。

【図7】第1層と第2層とを合わせた総コーティング量がNO<sub>x</sub>浄化特性に及ぼす影響を示すグラフ図。

【図8】第1層と第2層とのコーティング量がNO<sub>x</sub>浄化特性に及ぼす影響を示すグラフ図。

【図9】第1層のPtとRhとの比率がNO<sub>x</sub>浄化特性に及ぼす影響を示すグラフ図。

【図10】第1層のPtとRhの総量がNO<sub>x</sub>浄化特性に及ぼす影響を示すグラフ図。

【図11】第1層へのセリアの添加がNO<sub>x</sub>浄化特性に及ぼす影響を示すグラフ図。

【図12】セリアの添加の有無と空燃比がNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響を示すグラフ図。

【符号の説明】

- 1 排気ガス浄化用触媒
- 2 担体
- 3 第1層
- 4 第2層

【表1】

		触媒仕様			
		上 層		下 層	
		材 料	W/C量	材 料	W/C量
実 施 例	1	Pt-Rh(1.6g/L)/H-Z	30%	Pd(6g/L)/7#17	15%
	2	[Pt-Rh(1.6g/L)/H-Z]+#17	30%	同 上	15%
	3	[Pt-Rh(1.6g/L)/H-Z]+#17	30%	同 上	15%
	4	Pt-Rh(1.6g/L)/H-Z	15%	同 上	30%
	5	Pt-Rh(1.6g/L)/(H-Z+#17)	30%	Pd(6g/L)/H-Z	15%
	6	Pt-Rh(1.6g/L)/H-Z	30%	Pd(6.9g/L)-La/7#17	15%
	7	同 上	30%	Pd(6.9g/L)-La,Ba/7#17	15%
	8	Pt-Rh(1.6g/L)/(H-Z+7#17)	30%	Pd(6.9g/L)/7#17	15%
	9	[Pt-Rh(1.6g/L)/H-Z]+#17	30%	Pd(6.9g/L)-La,Ba/(7#17+#17)	15%
比 較 例	1	Pd/7#17	30%	—	15%
	2	Pt-Rh/7#17	30%	—	15%
	3	同 上	30%	Pd(6g/L)/H-Z	15%
	4	Pt/H-Z	30%	—	15%

【表2】

フレッシュ時のNO <sub>x</sub> 浄化率 (%)							
温度(℃)	125 ~ 175			200	250	300	350 400
実 施 例	1	20 (140℃)	67 (145℃)	76 (160℃)	57	35	15 5 1
	2	5 (145℃)	75 (165℃)	63	48	28	— 3 (390℃)
	3	9 (140℃)	69 (170℃)	59	—	28	15 4
	4	9 (140℃)	70 (170℃)	60	43	30	13 8 (340℃) (390℃)
	5	18 (130℃)	72 (155℃)	—	—	22	10 —
	6	14 (140℃)	73 (165℃)	62	—	28	— 5 (390℃)
	7	9 (140℃)	73 (170℃)	60	—	29 (290℃)	4 (380℃)
	8	6 (140℃)	68 (160℃)	57 (205℃)	—	23	3 (385℃)
	9	9 (140℃)	77 (155℃)	—	45	22 (325℃)	5 (390℃)
比 較 例	1	5 (130℃)	35 (165℃)	—	18	8	— —
	2	5 (125℃)	—	47 (190℃)	38 (240℃)	12	2 —
	3	11 (125℃)	—	46	33	18 (300℃)	1 (325℃) —
	4	11 (150℃)	63 (170℃)	—	25 (260℃)	8 (310℃)	— —

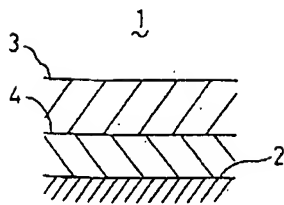
【表3】

エージング後のNOx浄化率 (%)								
温度(℃)	125	150	175	200	250	300	350	400
実 施 例	1	—	12	39	35	17	4	—
	2	1	—	36	—	15	2	—
	3	3	—	34	—	18	12	—
	4	5	—	37	—	11	5	—
	5	6	—	41 (185℃)		16	5	—
	6	8	—	38	—	19	9	—
	7	8	—	40	—	18	8	—
	8	4	—	35	—	15	5	—
	9	6	—	39	—	20	5	—
比 較 例	1	5	—	31	—	13	1 (310℃)	—
	2	—	5 (140℃)	—	32 (205℃)	20	5	—
	3	4	—	38	18 (205℃)	7	0	—
	4	—	3	18 (180℃)	—	7.5	—	—

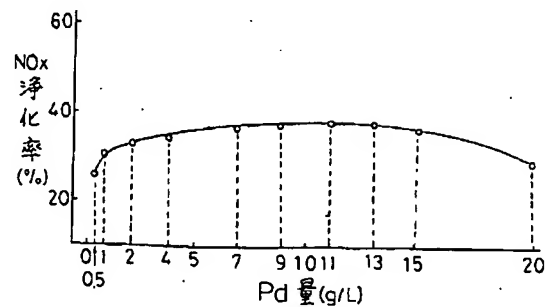
【表4】

	HC (%)	CO (%)	NOx (%)
実施例2	89.9	90.5	44.1
比較例4	74.3	76.9	20.1

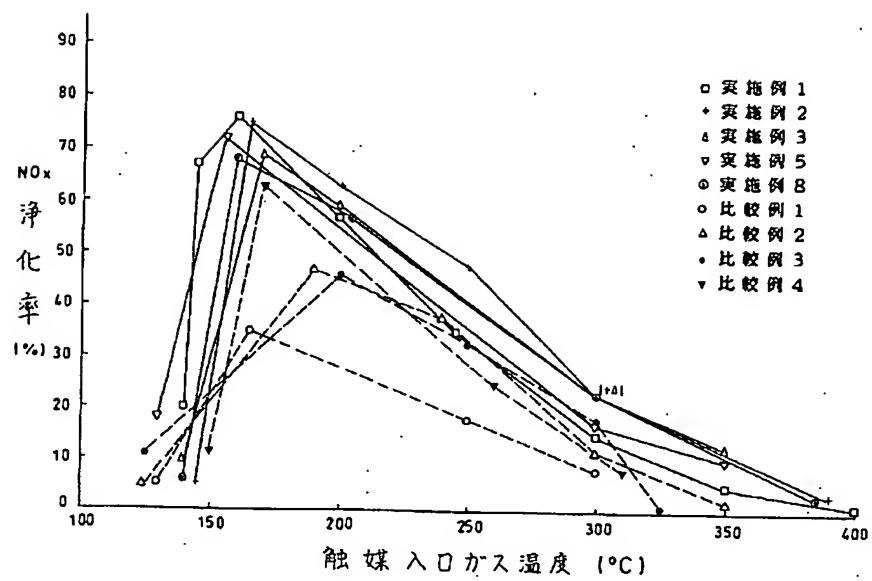
【図1】



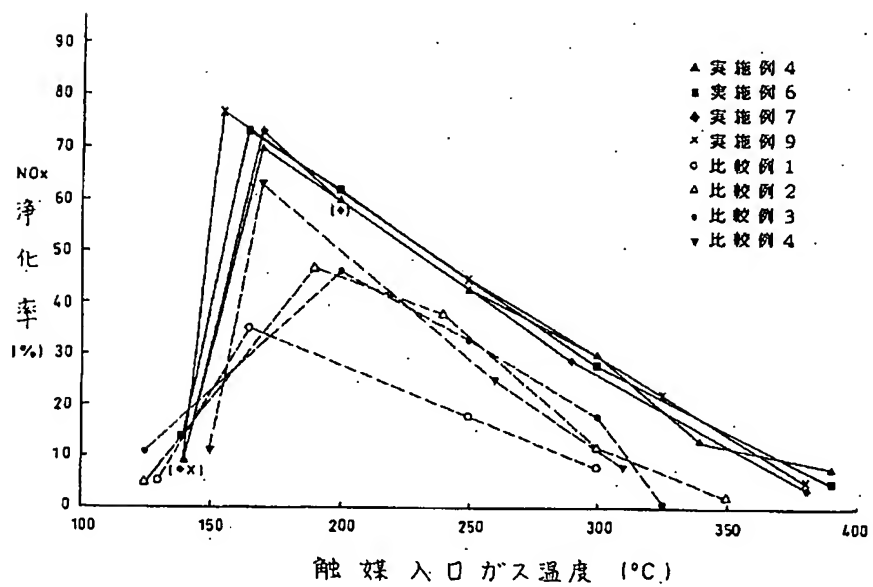
【図6】



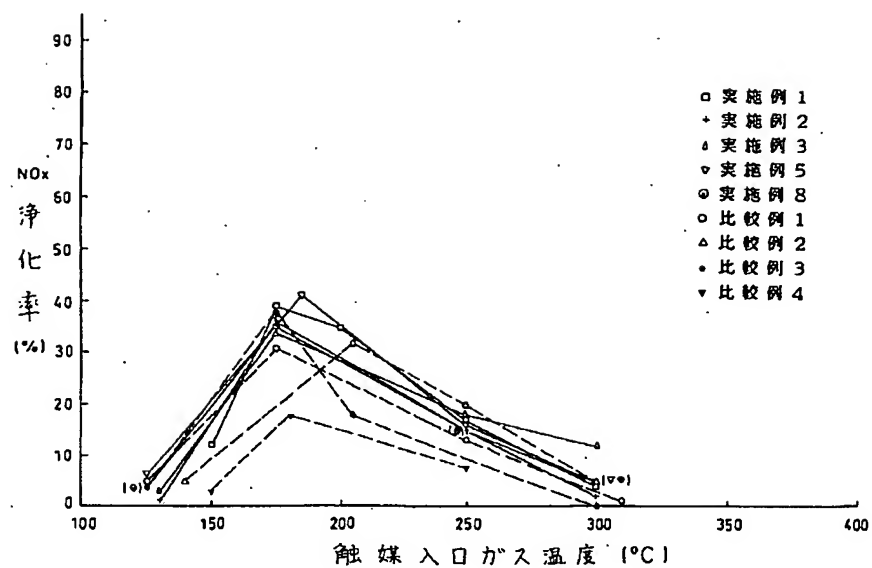
【図2】



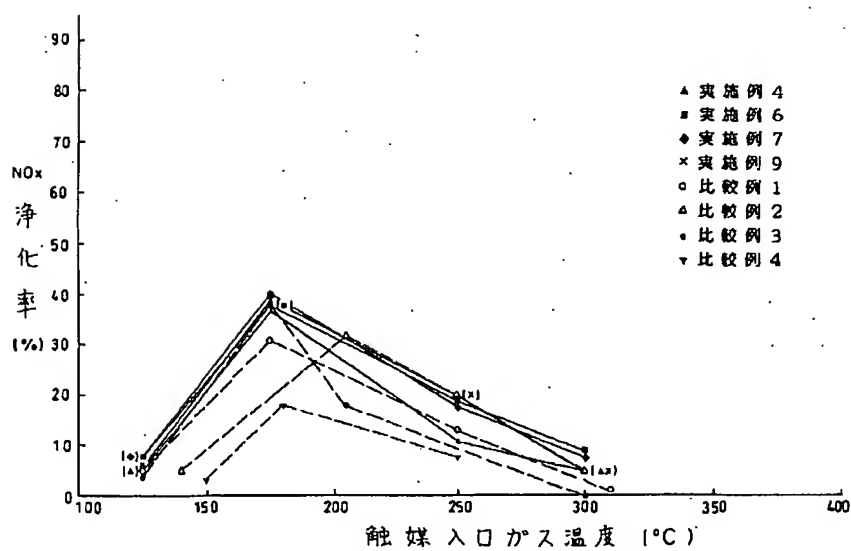
【図3】



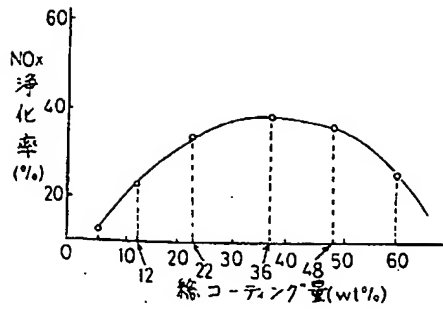
【図4】



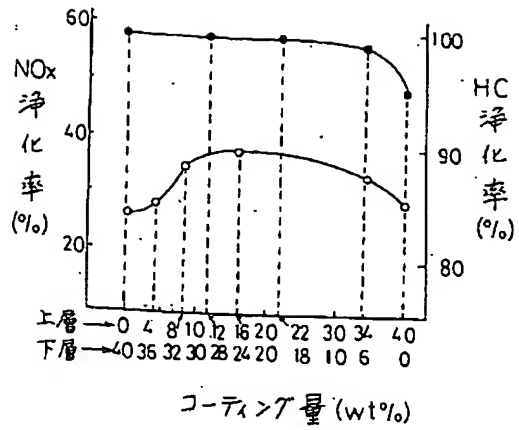
【図5】



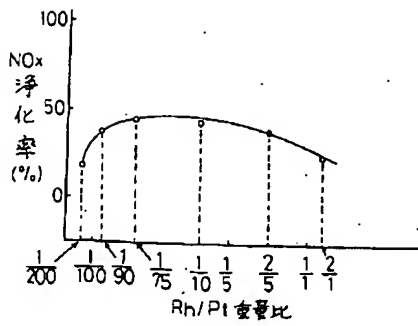
【図7】



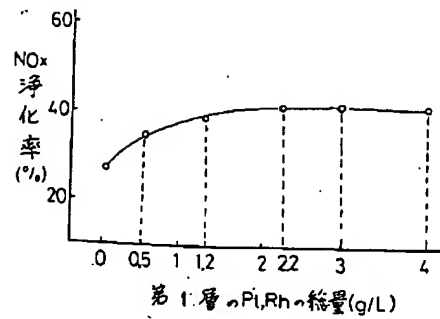
【図8】



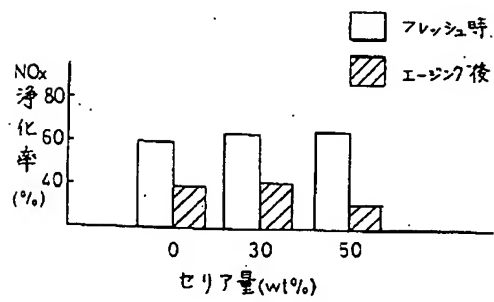
【図9】



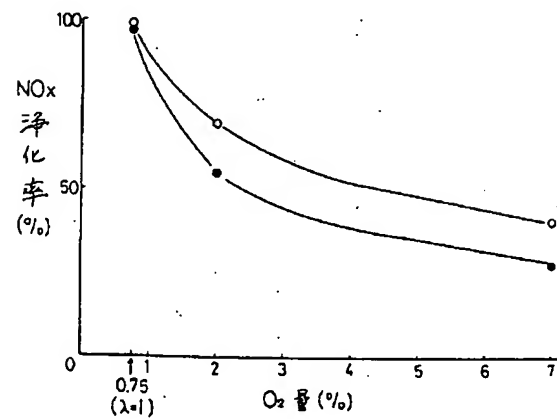
【図10】



【図11】



【図12】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63	Z A B		F 0 1 N 3/24	Z A B R
			B 0 1 D 53/36	Z A B
29/44	Z A B			1 0 2 H
F 0 1 N 3/10	Z A B			1 0 2 A
3/24	Z A B			1 0 2 B
			B 0 1 J 23/56	Z A B A
				3 0 1 A

(72)発明者 村上 浩  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**